

はじめに

金属錯体の生理作用の中でも、白金を含む多種多様なものは抗腫瘍作用などの面から広く研究されている。白金にはスピン-1/2の Pt-195 が含まれていて、天然同位体組成は 33.5%あり、四極子を持たぬ核なので、配位環境による広幅化はないために、いろいろな臨床資料についても NMR スペクトルの測定が行われるようになった。たとえばシスプラチンを投与した患者の尿中の白金錯体の存在状態を、Pt-195 の NMR スペクトルを利用して研究し、これから代謝過程の追跡を試みたという報告例もある。

このように多方面に応用されるようになってくると、当然ながら既報のデータとの照合が重要となってくることは当然である。ところが、現在までに刊行されているいくつかの総説類を概観してみても、このような観点からデータの整理を行おうという姿勢はみられない。一つには研究者がそれぞれに「我が党の士」のみを対象とした、い

ささか井蛙的な論文を発表する傾向があることのためである。また、さまざまな分野の人間が新しい手法を活用しようとする段階においては、今まで予想もしなかった新しいジャーナルにおもしろい報告が載ったりすることが珍しくない。

そこで 1951 年以降現在までに報告されている Pt-195 の NMR データの掲載されている報文を出来るうかぎり集め、相互比較が可能なようにデータベース化することとした。この作成した結果の一部はすでに錯体化学討論会などで中間報告を行って、実際にこの方面を対象としている研究者とのフィードバックをも試み、その意見などを採り入れて、少しでもユーザフレンドリーとなるように考えて構築を試みることにした。

・ ファイル作成

- ・ データの整理にはスプレッドシートタイプのソフトウェア (Lotus-123, Excel97 など) を活用し、原文にしばしば見られる誤記、誤植 (校正ミス?) などをチェックできるようにした。実際に詳しく調べてみると、化学式の誤記や標準物質の記載の誤りなどが結構な数で見られる。だがきちんとした錯体化学の常識さえあればすぐに訂正可能である。

(逆にいうと、著者校正の場合に見落としがちなものばかりということにもなる。)

- ・ ただここで問題となるのは、きわめて複雑な構造の配位子を含む錯体や、多核のクラスターなどについての測定例が次第に増加の傾向にあるので、これらについてはいずれ画像ファイルをもデータエレメントとして取り込める Access などによって処理することになる。ただ、大部分のものはまだ化学式のみできちんと表現できるから、ファイルサイズのことを考えると拡大版と縮小版をつくるほうがよさそうである。

- ・ 現在までの集積結果

現在のところ、ファイル化したデータの数はおよそ七千件 (2003 年末までの分) である。文献数は SciFinder など検索した結果はおおよそ 1200 あるが、講演要旨集などで、詳しい数値が載せられていないものも含まれているので、現在コピーをとって入力済みのものがおよそ 600 文献である。

データを集積する途中で問題となったのは、プロトンや炭素-13 のように、ほとんどの研究者が化学シフトデータについての **de facto standard** として同一物質を使っている比較的恵まれた場合とは違って、白金の場合には研究者がそれぞれに自分の研究室で馴染んできた標準物質を愛用していることである。しかもそれぞれに、自分の使用しているものが世界すべてに通用しているという幻想を抱いているかのように思われる。その中でも比較的測定数の多いものとしては、塩化白金酸の重水溶液と、グザイ (Ξ) 表示、つまりプロトンが 100MHz で共鳴する磁場(2.38T)における Pt-195 の

共鳴点を 21.4MHz とし、これからの化学シフトとして記録するシステムがあげられる。

そこで、これら二種類の標準からの化学シフトデータに、原文献の第一著者と、圧縮した書誌データを加え、もともとに記載されている化学シフト標準とともに整理した。少しでも相互比較が容易となるように、また換算する元の値がなるべく参照できる葉にと考えた結果である。

・原論文における問題点

ところで、海外の有名な研究室からの報文には、理解に苦しむ記載がしばしば見受けられる。その一つで、かなり重大と思われるものに、「標準物質として濃度 0.5M の $K_2[PtCl_6]$ の D_2O 溶液を用いた」というのがある。一報だけなら校正ミスだとも考えられるのだが、少なくとも数十報は存在している。ご承知だと思うが、塩化白金酸は百数十年昔から用いられてきたカリウムイオンの重量分析用沈澱試薬であり、飽和溶解度は mmol/l の桁である。いくら重水の溶媒効果があるといっても百倍以上に溶解度が上がることは考えられない。おそらく

は最初の報文で $H_2[PtCl_6]$ と記してあったのが誤植されて $K_2[PtCl_6]$ のようになったのを、以後の報文の「Experimental」の部分の前報から機械的にカットアンドペーストでつくられているために、このような現象が起きているのではないかと考えられる。

現実には、塩化白金酸自体が用いられている場合と、溶解度の点からナトリウム塩が用いられている場合があり、この間には数十 ppm 程度のシフト差があるという報告もあるのだが、ほとんどの場合にはムシされているようなので、今回のデータベース作成におけるシフト値の換算においてはそこまでは考慮しなかった。そのために同一錯体の化学シフトにも ± 20 ppm 程度のばらつきが存在することはいたしかたない。E 目盛は、フーリエ変換 NMR スペクトロメータの場合にはむしろこちらのほうが便利（掃引幅をあまり大きく出来ない場合が多い）なのだが、この近傍にスペクトルが現れやすい有機金属錯体以外ではむしろ昔ながらの $[PtCl_6]^{2-}$ が愛用されているように思われる。

参考文献の閲覧、複写などに多大の便
宜を図っていただいた上智大学工学部名

誉教授の池内温子先生、北里大学薬学部の
本間 宏先生にここに感謝する。